

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-278809

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

(51)Int.CI. C01B 13/11

(21)Application number : 10-100264 (71)Applicant : SUMITOMO PRECISION PROD CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.1998 (72)Inventor : TERAJIMA YUJI
ORISHIMA HIROSHI

(54) ELECTRIC DISCHARGE CELL FOR OZONIZER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively suppress the lowering of ozone concentration with the lapse of time without adding high purity gaseous nitrogen or the like by forming a thin film composed of anatase type titanium oxide on the surface of a dielectric arranged on the surface of at least one of a pair of electrodes forming discharge space between the electrodes.

SOLUTION: Titanium oxide contained in the dielectric absorbs the excitation energy of ozone molecule directly after the generation by the photocatalytic action accompanying discharge to return ozone molecule to the ground state and to suppress returning to oxygen similar to the case that a catalytic gas is present. The content of the titanium oxide is necessarily ≥ 10 wt.% in the ratio of metal element and the necessary quantity of titanium oxide is advantageously existed on the surface layer part of the dielectric by forming the thin film. Titanium oxide film-formed on the surface of the dielectric is preferably anatase type and easily film formed by heating the dielectric to 300–400° C. As the dielectric, any one of a plate body of a sintered compact of ceramic, sapphire and the like is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-278809

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 1 B 13/11

識別記号

F I

C 0 1 B 13/11

J

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全5頁)

(21)出願番号

特願平10-100264

(22)出願日

平成10年(1998)3月27日

(71)出願人 000183369

住友精密工業株式会社

兵庫県尼崎市扶桑町1番10号

(72)発明者 寺島 裕二

兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工
業株式会社内

(72)発明者 折島 寛

兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工
業株式会社内

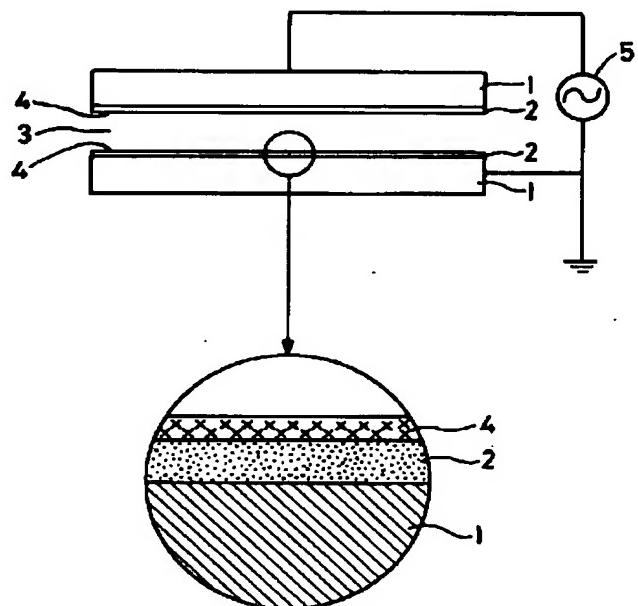
(74)代理人 弁理士 生形 元重 (外1名)

(54)【発明の名称】 オゾン発生装置用放電セル

(57)【要約】

【課題】 酸素からなる原料ガスに窒素ガス等の触媒ガスを添加せずに、オゾン濃度の経時的な低下を防止する。

【解決手段】 オゾン発生装置用放電セルにおいて、電極1の表面上に配置された誘電体2の表面上に、アナターゼ型の酸化チタンからなる薄膜4を形成する。アナターゼ型の酸化チタンによる光触媒作用により、オゾン濃度の経時的な低下が防止される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】一対の電極が隙間をあけて配置され、この電極間に放電空間を形成するべく一対の電極のうちの少なくとも一方の電極表面上に誘電体が配置されたオゾン発生装置用放電セルにおいて、少なくとも一方の誘電体の表面上に、アナターゼ型の酸化チタンからなる薄膜が形成されていることを特徴とするオゾン発生装置用放電セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オゾン発生装置に使用される放電セルに関する。

【0002】

【従来の技術】オゾン発生装置に使用される放電セルは板型と管型に大別される。いずれの放電セルも隙間をあけて配置された一対の電極を有し、この電極間に放電空間を形成するべく一対の電極のうちの少なくとも一方の電極表面上に誘電体を配置した構成になっている。そして、放電空間に酸素等の原料ガスを流通させることにより、オゾンガスが生成される。

【0003】ここにおける誘電体としては、かつてはガラス板が使用されていた。しかし、ガラスは誘電率が小さいために、その板厚が大きくなる。このため、最近はガラスより誘電率が大きいセラミックの焼成体が多用されており、今後は後述するように誘電率が大きく且つ組成の明確なセラミックス板やサファイア板等に移行することが考えられる。

【0004】ところで、オゾン発生装置は種々の化学処理設備に使用される一方で、半導体製造設備に使用され始めた。酸化膜の形成、レジストのアッシング、シリコンウエーハの洗浄等に使用される半導体製造用オゾン発生装置の場合、コンタミネーション（金属不純物+パーティクル）の極めて少ない純粋なオゾンガスを発生させる必要があり、このために原料ガスとしては高純度の酸素ガスが使用される。放電セルにおける誘電体については、電極表面上にて焼成されたセラミックのように、組成に不明確な部分が残るものから、予め板状に成形された組成が明確で純粋なセラミックス板やサファイア板に切り換わりつつある。また、発生させたオゾンガスを使用箇所へ送給する配管材料としては、SUS316L等のステンレス鋼が使用されている。

【0005】しかしながら、原料ガスとして高純度の酸素ガスを使用すると、発生したオゾンガスのオゾン濃度が経時的に低下するという大きな問題がある。この問題を解決するためには、高純度の酸素ガスに微量の触媒ガスを添加することが有効とされている（特開平1-282104号公報、特開平1-298003号公報、特開平3-218905号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】オゾン濃度の経時的低

下を防止するための触媒ガスとしては、高純度の窒素ガスが半導体製造工程において入手が容易なことから多用されているが、酸素ガスに窒素ガスを混ぜて使用した場合に、供給箇所で得られるオゾンガスが金属不純物を含み、この金属不純物が半導体の製造に悪影響を及ぼす危険のあることが最近判明した。この理由は、高純度酸素に窒素ガスを添加してオゾンガスを発生させると、そのオゾンガスに副生物として窒素酸化物が含まれ、これがステンレス鋼配管の内面を劣化あるいは浸食させ、その結果としてステンレス鋼配管から生じた金属不純物が供給箇所で析出するためと考えられる。

【0007】この問題を解決するために、特開平8-133707号公報では、触媒ガスとして比較的多量（10～20体積%）の二酸化炭素及び／又は一酸化炭素を添加することが提案されている。窒素ガス以外の触媒ガスを使用することにより、供給箇所での金属不純物の発生は少なくなるが、このような対策は一方で、酸素配管へ触媒ガスを添加するための配管が必要となることによるシステムの複雑化や、発生オゾンガス中に酸素以外の異原子が含まれることによる処理ガス組成の変化を生じる（例えばSiO₂膜の形成ではSi-C-H₃結合を生じる可能性がある）ので、依然として好ましい対策とは言えない。

【0008】本発明の目的は、触媒ガスそのものを全く添加せずとも、オゾン濃度の経時的な低下を効果的に抑制することができるオゾン発生装置用放電セルを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため30に、本出願人は、誘電体の少なくとも表層部に酸化チタンを含むオゾン発生装置用放電セルを先に出願した（特願平9-187571号）。このオゾン発生装置用放電セルは、以下のような知見に基づいて開発されたものである。

【0010】1) オゾン発生装置用放電セルの誘電体に酸化チタン（TiO₂）を加えると、原料ガスが触媒ガスを含まない高純度の酸素ガスである場合にも、オゾン濃度の経時的な低下が抑制される。この理由は次のように考えられる。

【0011】放電セル内で発生した直後のオゾンは、電子が励起された状態にある。ここに触媒ガスが存在すると、オゾン分子の励起エネルギーが触媒ガスに吸収され、原子構造を変えずにオゾン分子が励起状態から基底状態に戻る。触媒ガスが存在しないと、オゾン分子が基底状態に戻る過程で原子構造が変わり、オゾンが酸素に戻る。これが経時的なオゾン濃度低下の抑制に触媒ガスの添加が有効とされる理由であるが、誘電体が酸化チタンを含んでいると、その酸化チタンが放電に伴う光触媒作用によりオゾン分子の励起エネルギーを吸収し、触媒ガスが存在する場合と同様に、原子構造を変えることな

くオゾン分子が基底状態に戻る。

【0012】2) オゾン濃度の経時的な低下を抑制するためには、酸化チタンの含有量は金属元素量比率で10重量%以上を必要とする。

【0013】3) 放電セル内の誘電体は、電極表面上にて焼成された焼成体のようなコーティング物と、予め成形されたセラミックス板、サファイア板のような板体とに大別される。誘電体がコーティング物の場合、焼成体に酸化チタンを添加した事例は存在する(特開平2-271903号公報、特開平2-279505号公報)。ここにおける酸化チタンの添加目的は、酸化チタンの高い誘電率を利用して誘電体の誘電率を高める点にある。しかし、酸化チタンは電極材料に比して熱膨張率が極端に小さい。また、焼成体は電極と強固に一体化し、且つその焼成体のベースとなる電極は焼成体に比して厚く熱容量が大きい。これらのため、オゾン濃度の低下を抑制できる程度に多量の酸化チタンを焼成体に添加すると、焼成体と電極の熱膨張の違いにより使用過程で焼成体の剥離やが割れが生じる。

【0014】4) この割れを防止するためには、コーティング物を複数層にし、放電空間と接する最上層に金属元素量比率で10重量%以上の酸化チタンを添加し、電極表面と接する最下層の酸化チタン含有量を金属元素量比率で0又は10重量%未満に制限するのが有効である。

【0015】5) 誘電体が板体の場合は、接着等によりその板体を電極に接合することができ、またその電極を板体に比して薄くでき、いずれにしても板体と電極の熱膨張の違いを吸収して板体が割れないようにすることが可能であるので、その板体を複層化する必要はない。

【0016】6) 但し、オゾン濃度の経時的な低下を抑制する観点からは、誘電体が板体の場合も、酸化チタンはその板体の少なくとも表層部分に存在していればよい。

【0017】先に出願されたオゾン発生装置用放電セルは、以上のような知見に基づいて開発されたもので、誘電体の少なくとも表層部に酸化チタンを含有させることにより、触媒ガスを全く添加せずともオゾン濃度の経時的な低下を抑制することができるが、その出願後も本出願人はこのオゾン発生装置用放電セルの実用化に向けての研究を続けており、その過程で以下のような新たな知見を得るに至った。

【0018】酸化チタンは誘電体の少なくとも表層部に存在していればよいことから、その表層部に限定的に存在させるのが合理的である。誘電体の表層部に酸化チタンを存在させる方法としては、誘電体の表面上に酸化チタンの薄膜を形成する所謂成膜法が工業的に有利である。

【0019】酸化チタンはその分子構造によってアモルファス、アナターゼ型、ルチル型に分けられる。300

℃以下の加熱酸化の場合の酸化チタンはアモルファスである。また、300~400℃の加熱酸化ではアナターゼ型になり、更に加熱を続けると500~700℃にかけてルチル型に相転移する。このうちアナターゼ型とルチル型は工業的に使用されているが、効果的な光触媒作用を示すのはアナターゼ型である。酸化チタンの光触媒作用は、紫外線($\lambda = 185, 254 \text{ nm}$ 等の400nm以下)の照射によりホールと電子の対ができる、その電子が酸素を還元し、スーパーオキシダントイオンを形成するために生じると言われているが、アナターゼ型の酸化チタンでは、電子による吸着酸素の還元反応が進みやすいために、光触媒作用が大きいとされている。

【0020】従って、誘電体の表面上に成膜する酸化チタンとしてはアナターゼ型が好ましい。また、このアナターゼ型酸化チタンの薄膜は、誘電体を300~400℃の比較的低温に加熱した状態で、その上に成膜を行うことにより簡単に形成されるので、成膜コスト等の点からも好ましいものである。

【0021】本発明のオゾン発生装置用放電セルは、このような新たな知見に基づいて開発されたものであり、一対の電極が隙間をあけて配置され、この電極間に放電空間を形成するべく一対の電極のうちの少なくとも一方の電極表面上に誘電体が配置されたオゾン発生装置用放電セルにおいて、少なくとも一方の誘電体の表面上に、アナターゼ型の酸化チタンからなる薄膜が形成されていることを構成上の特徴点とする。

【0022】本発明の放電セルは、板型であっても管型であってもよい。また、誘電体は一対の電極の一方の表面上に配置されていてもよいし、両方の表面上に配置されていてもよい。但し、電極表面の腐食を抑える観点からは、両方の電極表面上に誘電体を配置することが望まれる。

【0023】誘電体が一方の電極表面上に配置されている場合は、その誘電体の表面上にアナターゼ型酸化チタンが成膜されるものとなり、誘電体が両方の電極表面上に配置されている場合は、少なくとも一方の誘電体の表面上にアナターゼ型酸化チタンが成膜されるものとなる。一方の誘電体の表面上にのみアナターゼ型酸化チタンを成膜する場合、他方の誘電体の表面上における薄膜の有無及びその種類は問わないが、オゾン濃度の経時的な低下を抑制する効果は、両方の誘電体の表面上にアナターゼ型酸化チタンを成膜した場合が最も大きい。

【0024】誘電体としては、セラミック板、サファイア板、アルミナ板、ガラス板、石英板等の板体が好ましいが、各種セラミック、ガラス、石英等の焼成体や、セラミック、石英等の溶射物、セラミック、ガラス等の塗布物等であってもよい。

【0025】誘電体の厚みについては、板体の場合これが薄いと剛性、強度の確保が困難となり、厚すぎる場合は電圧降下が大きくなるので、0.2~2.0mmが好

ましい。

【0026】誘電体の表面上にアナーゼ型酸化チタンを成膜する方法としては、誘電体を300～400℃に加熱した状態で、その誘電体の表面上に酸化チタンを成膜方法が、成膜コストの点や酸素欠陥状態を回避できる点などから好ましい。

【0027】成膜法については、スパッタリング、イオンプレーティング、蒸着等のいずれを用いてもよく、特に限定しない。

【0028】アナーゼ型酸化チタンの膜厚は0.05～0.3μmが好ましい。この膜厚が薄すぎると全面被覆が困難となる上に光が透過し十分な光触媒作用が期待できなくなる。厚すぎる場合はコストアップや密着度の低下等を招く。

【0029】本発明の放電セルは、半導体の製造に使用するオゾン発生装置の放電セルとして特に適する。

【0030】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の実施形態に係るオゾン発生装置放電セルの縦断面図である。

【0031】本実施形態の放電セルは板型であり、一対の電極1, 1の各表面上にアルミナ板、サファイア板等からなる薄板状の誘電体2, 2を貼り付け、誘電体2, 2間に放電空間3を形成した構造になっている。放電空*

*間3に接する誘電体2, 2の各表面には、アナーゼ型の酸化チタンからなる薄膜4がそれぞれ被覆形成されている。

【0032】電極1, 1の一方は高圧電極であり、高圧電源5の高圧端子に接続されている。他方の電極1は接地電極である。いずれの電極も水冷構造になっている。

【0033】電極1, 1間に高電圧を印加し、放電空間3で放電を発生させつつ、ここに原料ガスとしての高純度の酸素ガスを供給することにより、オゾンガスが生成する。また、放電空間3での放電に伴って発生する紫外線により、アナーゼ型の酸化チタンからなる薄膜4, 4は優れた光触媒効果を発揮する。このため、触媒ガスが使用されていないにもかかわらず、オゾンガスの経時的な濃度低下が防止される。

【0034】

【実施例】次に本発明の実施例を示し、比較例と対比することにより、本発明の効果を明らかにする。

【0035】図1の放電セルを用いてオゾン発生装置を構成し、原料ガスとして高純度の酸素ガス(99.9999%以上)を使用して、発生するオゾンガス中のオゾン濃度の経時的な変化を調査した。オゾン発生装置の仕様を表1に示す。

【0036】

【表1】

放電セル枚数	2枚
酸素ガス流量	4.0 L/min
入力電力	600W
放電周波数	4000Hz

【0037】放電セルにおける誘電体は厚さが0.6mの高純度アルミナ板(99.5%以上)とした。誘電体表面上のアナーゼ型酸化チタンからなる薄膜は、平均膜厚が0.1μmであり、誘電体を350℃に加熱した状態で成膜を行った後、その誘電体を再度350℃に加熱することにより形成した。

【0038】比較のために、誘電体表面上にアナーゼ型酸化チタンからなる薄膜を形成しなかった場合、及び誘電体表面上にアナーゼ型酸化チタンからなる薄膜を形成せず、代わりに原料ガスに高純度の窒素ガスを0.4vol%で添加した場合についても、同様の実験を行った。結果を図2に示す。

【0039】図2から分かるように、誘電体表面上にアナーゼ型酸化チタンからなる薄膜を形成することにより、窒素ガスを添加せずともオゾン濃度の経時的な低下

が防止される。

【0040】また、参考のために、アルミナ板の表面上にルチル型の酸化チタンからなる平均膜厚が0.1μmの薄膜を形成した。これは誘電体上に高温でスパッタリングを行ったものである。酸化チタン薄膜のない誘電体、アナーゼ型酸化チタン薄膜を形成した誘電体、及びルチル型酸化チタン薄膜を形成した誘電体の3種類を、高圧側及び接地側に配置して同様の実験を行った。実験結果を表2に示す。なお表2中の実験結果は、それぞれの場合の安定オゾン濃度を、高圧側及び接地側にアナーゼ型酸化チタン薄膜付き誘電体を配置した場合の安定オゾン濃度を100としたときの比率により表示したものである。

【0041】

【表2】

		高 壓		
		TiO ₂ 無し	TiO ₂ アナターゼ型	TiO ₂ ルチル型
接地	TiO ₂ 無し	5 %	63 %	30 %
	TiO ₂ アナターゼ型	63 %	100 %	76 %
	TiO ₂ ルチル型	10 %	76 %	50 %

【0042】表2から分かるように、酸化チタン薄膜のない誘電体の場合は、オゾン濃度の経時的な低下が顕著である。ルチル型酸化チタン薄膜付き誘電体の場合は、一応この低下が抑制されるが、アナターゼ型酸化チタン薄膜付き誘電体に比べると、その効果は僅かである。

【0043】即ち、高圧側及び接地側の一方に、アナターゼ型酸化チタン薄膜付き誘電体を配置した場合は、その両方にルチル型酸化チタン薄膜付き誘電体を配置した場合よりも更に高い抑制効果が得られ、アナターゼ型酸化チタン薄膜付き誘電体を両方に配置することにより、オゾン濃度の経時的な低下が特に効果的に抑制される。

【0044】

【発明の効果】以上のお説明から明らかのように、本発明のオゾン発生装置用放電セルは、誘電体の表面上にアナターゼ型の酸化チタンからなる薄膜を形成することにより、触媒ガスを添加することなく、オゾン濃度の経時的

な低下を効果的に抑制することができるので、触媒ガスの使用による経費増大はもとより、金属不純物の生成についてもこれを回避することができる。従って、半導体の製造に適した高純度のオゾンガスを経済的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

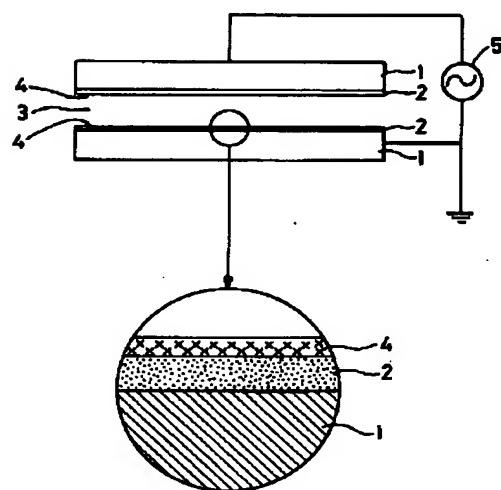
【図1】本発明の実施形態を示すオゾン発生装置用放電20セルの断面図である。

【図2】オゾンガス中のオゾン濃度の経時的な変化を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 電極
- 2 誘電体
- 3 放電空間
- 4 アナターゼ型酸化チタンからなる薄膜
- 5 高圧電源

【図1】



【図2】

